

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 May 2001 (02.05.01)
International application No. PCT/EP00/08070
International filing date (day/month/year) 18 August 2000 (18.08.00)

Applicant's or agent's file reference
Le A 33 536-WO Gi

Priority date (day/month/year)
30 August 1999 (30.08.99)

Applicant

RÖHNER, Jürgen et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

01 March 2001 (01.03.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Pascal Piriou Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

7

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 33 536-WO Gi	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP00/08070	International filing date (day/month/year) 18 August 2000 (18.08.00)	Priority date (day/month/year) 30 August 1999 (30.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B32B 27/08		
Applicant	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 01 March 2001 (01.03.01)	Date of completion of this report ---
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08070

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1-14, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____
- the claims, Nos. 1-5, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____
- the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages _____
 the claims, Nos. _____
 the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following document:

D1: EP-A-0 629 004 (CANON KK) 14 December 1994
(1994-12-14).

2. Novelty (PCT Article 33(2))

None of the international search report citations discloses a method according to the current Claim 1. Especially the application of the layer composed of EVA copolymer onto the PC layer of the two-layer synthetic material compound composed of a layer of fluoropolymer and a PC layer cannot be found in D1. Accordingly, Claim 1 is novel (PCT Article 33(2)).

3. Inventive step (PCT Article 33(3))

Based on the problem to be solved (continuously producing a synthetic material compound in which the EVA copolymer is not thermally damaged; see page 3, line 26 to page 4, line 5 of the present application) and the solution suggested thereto (producing in a first method step a two-layer

compound composed of fluoropolymer and polycarbonate followed by applying a layer of EVA copolymer onto the polycarbonate layer of the two-layer compound; see page 3, lines 11-22), the claimed subject matter appears to involve an inventive step (PCT Article 33(3)) vis-à-vis the prior art indicated in the international search report.

Document D1, the closest prior art, solves a different problem (D1: page 3, lines 38-41) and is thus irrelevant for assessing inventive step.

Claims 2-5 are dependent on Claim 1 and therefore likewise meet the PCT requirements for novelty and inventive step.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 00/08070**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

4. "PVF-PC film" (see line 20 on page 13) could be meant with the term "PVC-PC film" on page 13, line 19.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

5. The vague and imprecise statement on:
- 1) page 5, lines 1-4 of the description (that is to say, a bonding agent layer is applied onto the PC layer prior to applying the third layer in method step b)),
 - 2) page 6, lines 8-10 of the description (that is to say that the synthetic material compound composed of PC and fluoropolymer can likewise contain a bonding agent layer between the fluoropolymer layer and the PC layer), and
 - 3) page 6, lines 15-16 of the description (that is to say a bonding agent layer can likewise be inserted between the PC layer and the fluoropolymer layer),

gives the impression that the subject matter for which protection is sought does not correspond to the subject matter defined in the claims.

Consequently, there is a lack of clarity (PCT Article 6) when the claims are interpreted on the basis of the description (cf. PCT Guidelines, Chapter III-4.3a).

In this connection, it is determined that the method according to the current Claim 1 does not produce synthetic material compounds having three layers but rather synthetic material compounds having three layers, each with a bonding agent layer. Also, in



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 00/08070**VIII. Certain observations on the international application**

method step a), a synthetic material compound having more than two layers is produced if the bonding agent layer is also taken into consideration.

Accordingly, the description is not consistent with the claims (PCT Rule 5.1(a)(iii)).



T 16

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

REC'D 23 OCT 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 536-WO Gi	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08070	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B32B27/08		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 		

Datum der Einreichung des Antrags 01/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Kanetakis, I Tel. Nr. +49 89 2399 8083





INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08070

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-14 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-5 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/1 veröffentlichte Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäures Sequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08070

- Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:
5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-5
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-5
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-5
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

B gründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- 1 Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: EP-A-0 629 004 (CANON KK) 14. Dezember 1994 (1994-12-14)

- 2 Neuheit (Art. 33(2) PCT)

Keines der im internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente offenbart ein Verfahren gemäß dem geltenden Anspruch 1. Insbesondere ist das Aufbringen der Schicht aus EVAc-Copolymer auf die PC-Schicht des zweischichtigen Kunststoffverbundes aus einer Schicht aus Fluorpolymer und einer PC-Schicht dem Dokument D1 nicht zu entnehmen. Der Anspruch 1 ist folglich neu (Artikel 33(2) PCT).

- 3 Erforderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

Aufgrund der zu lösenden Aufgabe (einen Kunststoffverbund kontinuierlich herzustellen, in dem das EVAc-Copolymer thermisch nicht geschädigt wird, siehe die vorliegende Anmeldung auf Seite 3, Zeile 26-Seite 4, Zeile 5) und ihrer vorgeschlagenen Lösung (Herstellen in einem ersten Verfahrensschritt eines zweischichtigen Verbundes aus Fluorpolymer und Polycarbonat, dann Aufbringen einer Schicht aus EVAc-Copolymer auf die Polycarbonat Schicht des zweischichtigen Verbundes, siehe Seite 3, Zeilen 11-22) scheint der beanspruchte Gegenstand auf einer erforderlichen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT) gegenüber dem Stand der Technik, der dem internationalen Recherchenbericht zu entnehmen ist, zu beruhen.

Das Dokument D1, der nächstliegende Stand der Technik, löst eine andere Aufgabe (D1: Seite 3, Zeilen 38-41) und ist folglich für die Beurteilung der erforderlichen Tätigkeit nicht relevant.

Die Ansprüche 2-5 sind vom Anspruch 1 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erforderliche Tätigkeit.



Zu Punkt VII

B Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

- 4 Mit dem Ausdruck "PVC-PC-Folie" auf Seite 13, Zeile 19 könnte "PVF-PC-Folie" gemeint sein, siehe Zeile 20 auf Seite 13.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

- 5 Die verschwommene und unpräzise Angabe in der Beschreibung auf:
- 1) Seite 5, Zeilen 1-4 (nämlich, daß vor Aufbringung der dritten Schicht in Verfahrensschritt b) auf die PC-Schicht eine Haftvermittlerschicht aufgebracht wird),
 - 2) Seite 6, Zeilen 8-10 (nämlich, daß der Kunststoffverbund aus PC und Fluoropolymer ebenfalls eine Haftvermittlerschicht zwischen der Fluorpolymerschicht und der PC-Schicht enthalten kann), und
 - 3) Seite 6, Zeilen 15/16 (nämlich, daß zwischen der PC-Schicht und der Schicht aus Fluorpolymer ebenfalls eine Haftvermittlerschicht eingesetzt werden kann), erweckt den Eindruck, daß der Gegenstand, für den Schutz begehrts wird, nicht dem in den Ansprüchen definierten Gegenstand entspricht, und führt daher zur Unklarheit (Artikel 6 PCT), wenn die Beschreibung zur Auslegung der Ansprüche herangezogen wird (vgl. die PCT Richtlinien, III-4.3a).

Zum Anspruch 1 ist in diesem Zusammenhang festzustellen, daß das Verfahren gemäß dem geltigen Anspruch 1 nicht drei Schichten haltende Kunststoffverbunde erzeugt, sondern Kunststoffverbunde mit drei Schichten und den jeweiligen Haftvermittlerschichten. Auch im Verfahrensschritt a) wird ein Kunststoffverbund mit mehr als zwei Schichten hergestellt, wenn die Haftvermittlerschicht mit in Betracht gezogen wird.

Folglich steht die Beschreibung nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESES**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 536-WO Gi	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08070	Internationales Anmeldedatum <i>(Tag/Monat/Jahr)</i> 18/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum <i>(Tag/Monat/Jahr)</i> 30/08/1999
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

- wie vom Anmelder vorgeschlagen
- weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/ 00/08070

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/08 B32B31/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 629 004 A (CANON KK) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) Seite 4, Zeile 25 -Seite 6, Zeile 27; Abbildungen 1,4; Beispiel 1 ----	1
A	US 4 659 625 A (DECROLY PIERRE ET AL) 21. April 1987 (1987-04-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 58 -Spalte 4, Zeile 31; Ansprüche ----	1-5
P,A	DE 198 14 653 A (BAYER AG) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Seite 2, Zeile 64 - Zeile 66; Ansprüche -----	1-5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. November 2000

15/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pamies Olle, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat... Application No

PCT/EP 00/08070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/08 B32B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 629 004 A (CANON KK) 14 December 1994 (1994-12-14) page 4, line 25 -page 6, line 27; figures 1,4; example 1	1
A	US 4 659 625 A (DECROLY PIERRE ET AL) 21 April 1987 (1987-04-21) cited in the application column 3, line 58 -column 4, line 31; claims	1-5
P,A	DE 198 14 653 A (BAYER AG) 7 October 1999 (1999-10-07) page 2, line 64 - line 66; claims	1-5

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

30 November 2000

15/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pamies Olle, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/08070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0629004 A	14-12-1994	JP 3057671 B		04-07-2000
		JP 6350117 A		22-12-1994
		DE 69405462 D		16-10-1997
		DE 69405462 T		19-02-1998
		US 5482571 A		09-01-1996
US 4659625 A	21-04-1987	FR 2563156 A		25-10-1985
		AT 35398 T		15-07-1988
		DE 3563522 D		04-08-1988
		EP 0164766 A		18-12-1985
		JP 1807284 C		10-12-1993
		JP 5015182 B		26-02-1993
		JP 60248350 A		09-12-1985
DE 19814653 A	07-10-1999	AU 3415699 A		25-10-1999
		WO 9952153 A		14-10-1999

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/15895 A1 not. sk

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/08, (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08070

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. August 2000 (18.08.2000)

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 214.6 30. August 1999 (30.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Ze A 33536

A1

(54) Title: MULTILAYER PLASTIC COMPOSITES AND A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

WO 01/15895

(54) Bezeichnung: MEHRSCHECHTIGE KUNSTSTOFFVERBUNDE UND EIN VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to plastic composites comprised of three layers, whereby the first layer is made of a fluoropolymer, the second middle layer is made of polycarbonate, and the third layer is made of ethylene vinylacetate copolymer. The invention also relates to a method for producing plastic composites of this type.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Kunststoffverbunde aus drei Schichten, wobei die erste Schicht aus einem Fluorpolymer, die zweite, mittlere Schicht aus Polycarbonat und die dritte Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besteht, sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Kunststoffverbunde.



Mehrschichtige Kunststoffverbunde und ein Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Kunststoffverbunden.

Fluorpolymere weisen eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften auf. Sie sind resistent gegenüber den meisten Chemikalien. Sie sind beständig gegen Umwelteinflüsse wie z.B. Witterung und UV-Strahlung. Fluorpolymere werden deshalb für zahlreiche

Zwecke eingesetzt, speziell als Schutzschicht gegen Chemikalieneinwirkung oder als UV-resistente Schutzschicht gegen Umwelteinflüsse anderer Art. Fluorpolymere haben jedoch den Nachteil, sehr teuer zu sein. Außerdem genügen ihre mechanischen Eigenschaften z.B. Schlagzähigkeiten nicht den Anforderungen aller Anwendungen. Deshalb werden Fluorpolymere teilweise als eine Schicht in mehrschichtigen Kunststoffverbunden eingesetzt. Die anderen Schichten tragen weitere vorteilhafte Eigenschaften bei, wie zum Beispiel gute mechanische Eigenschaften oder geringe Kosten oder funktionale Eigenschaften wie zum Beispiel leichte Aufschmelzbarkeit, wodurch der Kunststoffverbund zu Laminaten weiterverarbeitet werden kann.

US-A 4 659 625 offenbart Kunststoffverbunde aus drei Schichten, wobei die erste

Schicht aus Polyvinylfluorid oder Polyvinylidenfluorid, die zweite, mittlere Schicht aus einem Vinylacetatpolymer, beispielsweise einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, und die dritte Schicht aus einem polaren Polymer, beispielsweise Polycarbonat, besteht. Die mittlere Schicht aus Vinylacetatpolymer dient gemäß der Lehre von US-

A 4 659 625 als Haftvermittler zur Verbindung der beiden äußeren Schichten. Dementsprechend wird in US-A 4 659 625 als Herstellverfahren das Verkleben der festen Schichten aus Polyvinylfluorid oder Polyvinylidenfluorid und dem polaren Polymer mittels Vinylacetatpolymer angegeben. Das Verkleben erfolgt gemäß der Lehre von US-A 4 659 625 entweder bei Raumtemperatur, wobei das Vinylacetatpolymer als

Lösung eingesetzt wird oder durch Erwärmen über den Erweichungspunkt des Vinylacetatpolymers, wobei die äußeren Schichten fest bleiben. Weiterhin wird in US-A

- 2 -

4 659 625 die Coextrusion der drei Polymerschichten als mögliches Herstellverfahren genannt. In US-A 4 659 625 wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß das Herstellverfahren gemäß der speziellen Eigenschaften der für die drei Schichten verwendeten Polymere ausgewählt werden muß.

5

Die Coextrusion ist ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Kunststoffverbunden. Bei der Coextrusion werden die Schichten des Verbundes in einem Coextrusionsblock als Schmelzeschichten zusammengeführt und danach gemeinsam durch eine Düse extrudiert. Zur Herstellung von Platten oder Folien verwendet man hierbei beispielsweise eine Breitschlitzdüse bei der Extrusion.

10

Die Herstellung von Kunststoffverbunden aus mehreren Schichten, wobei eine Schicht aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und eine Schicht aus Polycarbonat besteht, ist durch Coextrusion nicht möglich, da hinreichend niederviskose Polycarbonatschmelzen eine so hohe Temperatur haben, typischerweise 280 bis 320°C, daß die Eigenschaften der Ethylen-Vinylacetat-Copolymere z.B. durch Vernetzung beeinträchtigt werden. Es treten Verschlechterungen der optischen Eigenschaften wie z. B. Verfärbungen und Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften wie z. B. der Festigkeit und der Elastizität ein. Derartige Beeinträchtigungen sind im Hinblick auf die Verwendung der Kunststoffverbunde, insbesondere z.B. im Einsatz in Photovoltaik-Modulen unerwünscht.

15

20

Kunststoffverbunde aus drei Schichten, wobei die erste Schicht aus einem Fluorpolymer (insbesondere Polyvinylfluorid, im folgenden kurz PVF genannt), die zweite, mittlere Schicht aus Polycarbonat (im folgenden kurz PC genannt) und die dritte Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (im folgenden kurz EVA genannt) besteht, werden beispielsweise zur Herstellung von Photovoltaik-Modulen benötigt. Ihre Herstellung durch Coextrusion für den genannten Verwendungszweck ist aus den bereits aufgeführten Gründen jedoch nicht möglich.

30

Fluorpolymere und Polycarbonat haften sehr schlecht aufeinander. Deshalb wird zwischen der Schicht aus Fluorpolymer und der Schicht aus Polycarbonat üblicherweise ein Haftvermittler eingesetzt.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden aus drei Schichten zur Verfügung zu stellen, wobei die erste Schicht aus einem Fluorpolymer, die zweite, mittlere Schicht aus Polycarbonat und die dritte Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besteht, das nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweist.

10 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden aus drei Schichten, wobei die erste Schicht aus einem Fluorpolymer, die zweite, mittlere Schicht aus Polycarbonat und die dritte Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besteht, gekennzeichnet durch die folgenden nach-einander auszuführenden Schritte:

- 15
- a) Herstellen eines Kunststoffverbundes aus zwei Schichten, wobei die erste Schicht aus dem Fluorpolymer und die zweite Schicht aus dem Polycarbonat besteht,

20

 - b) Aufbringen der dritten Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer auf die Polycarbonatschicht des Kunststoffverbundes aus zwei Schichten.

Das genannte Verfahren ist somit Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren weist zahlreiche Vorteile auf. Die benötigten Kunststoffverbunde aus drei Schichten, wobei die erste Schicht aus einem Fluorpolymer, die zweite, mittlere Schicht aus Polycarbonat und die dritte Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besteht, lassen sich nach dem erfindungsgemäßen 30 Versfahren auf einfache und kostengünstige Weise herstellen, ohne daß das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer dabei thermisch, z.B. durch Vernetzung, geschädigt wird.

Das Verfahren ist lösungsmittelfrei und damit ökonomisch und ökologisch vorteilhaft. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die kontinuierliche Herstellung endloser Kunststoffverbunde und erspart, z.B. bei einer späteren Herstellung von Photovoltaik-Modulen, das separate Einlegen und Glattziehen der jeweiligen einzelnen Schichten (Folien bzw. Platten).

Die erfindungsgemäßen Kunststoffverbunde haben gute mechanische Eigenschaften wie z.B. hohe Festigkeit, hohe Zähigkeit und hohe Elastizität. Sie haben gute optische Eigenschaften wie z.B. hohe Transparenz und einen hohen Glanz sowie eine geringe herstellbedingte Verfärbung. Sie haben eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Umwelteinflüssen wie Witterung und UV-Strahlung. Dies gilt insbesondere dann, wenn mindestens eine der drei Schichten mit weiteren Additiven, wie z.B. UV-Stabilisatoren, Absorbern, Thermostabilisatoren, Farbmitteln, Katalysatoren, Hydrolysestabilisatoren, mineralischen Substanzen, Nanopartikeln usw. ausgerüstet worden ist. Bevorzugt wird die Fluorpolymerschicht (gegebenenfalls auch die PC-Schicht) mit einer ausreichenden Menge eines adäquaten UV-Absorbers ausgerüstet. Weiterhin bevorzugt wird die PC-Schicht durch Coextrusion, Lackierung oder Kaschierung mit einem UV-Absorber-haltigen Material (beispielsweise 2-20 Gew.-% UV-Absorber) geschützt, unabhängig davon, ob die PVF-Schicht UV-Absorber enthält oder nicht. Die Schichten des Kunststoffverbundes haften gut untereinander.

Die Verfahrensschritte a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens können unmittelbar nacheinander oder in zeitlichem und/oder räumlichem Abstand voneinander durchgeführt werden, um z. B. den Kunststoffverbund aus zwei Schichten zwischenzeitlich zu lagern. Bevorzugt ist die Durchführung unmittelbar nacheinander. Hierbei kann zwischen den Verfahrensschritten a) und b) eine Erwärmung oder eine Kühlung des Kunststoffverbundes aus zwei Schichten erfolgen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diejenige, bei der auf den Kunststoffverbund aus zwei Schichten, der in Verfahrensschritt a)

hergestellt wird, vor Aufbringung der dritten Schicht in Verfahrensschritt b) auf die Polycarbonatschicht eine Haftvermittlerschicht aufgebracht wird.

Geeignete Haftvermittler sind beispielsweise solche auf Acrylatbasis.

5

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diejenige, bei der der Kunststoffverbund aus zwei Schichten im Verfahrensschritt b) eine Temperatur hat, bei der das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer keine thermische Schädigung erfährt, und bei der die Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer als Folie auf den Kunststoffverbund aus zwei Schichten aufgebracht wird.

10

Hierbei hat der Kunststoffverbund aus zwei Schichten im Verfahrensschritt b) bevorzugt eine Temperatur von 20°C bis 120°C, besonders bevorzugt eine Temperatur von 50 bis 90°C. Die EVA-Folie wird bevorzugt bei einer Temperatur von 10 bis 60°C, 15 besonders bevorzugt von 20 bis 40°C zugeführt.

15

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diejenige, bei der der Kunststoffverbund aus zwei Schichten im Verfahrensschritt b) eine Temperatur hat, bei der das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer keine thermische Schädigung z.B. durch Vernetzung erfährt, und bei der die Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer als Schmelze auf den Kunststoffverbund aus zwei Schichten aufgebracht wird.

20

Hierbei hat der Kunststoffverbund aus zwei Schichten im Verfahrensschritt b) bevorzugt eine Temperatur von 20 bis 120°C, besonders bevorzugt 50 bis 90°C. Die EVA-Schmelze hat bevorzugt eine Temperatur von 80 bis 150°C, besonders bevorzugt von 90 bis 130°C, und wird bevorzugt nach Extrusion durch eine Breitschlitzdüse auf den Kunststoffverbund aus zwei Schichten aufgebracht.

25

30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diejenige, bei der der Kunststoffverbund aus zwei Schichten in Verfahrensschritt a)

durch Extrusion einer Polycarbonatschmelze auf die Polycarbonatschicht eines Kunststoffverbundes aus Polycarbonat und Fluorpolymer aufgebracht wird. Hierbei verbinden sich die ursprünglich vorhandene Schicht aus Polycarbonat und die zusätzlich aufgebrachte Schicht aus Polycarbonat zu einer einzigen Polycarbonatschicht, so daß ein Kunststoffverbund aus zwei Schichten, einer Fluorpolymerschicht und einer Polycarbonatschicht, erhalten wird. Der eingesetzte Kunststoffverbund aus Polycarbonat und Fluorpolymer, auf den die Polycarbonatschmelze aufgebracht wird, kann eine Haftvermittlerschicht zwischen der Fluorpolymerschicht und der Polycarbonatschicht enthalten. Geeignete Haftvermittler sind hierbei beispielsweise Acrylat-Polymeren.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diejenige, bei der der Kunststoffverbund aus zwei Schichten in Verfahrensschritt a) durch Extrusion einer Polycarbonatschmelze auf eine feste Fluorpolymerschicht aufgebracht wird. Zwischen der Schicht aus Polycarbonat und der Schicht aus Fluorpolymer kann eine Haftvermittlerschicht eingesetzt werden.

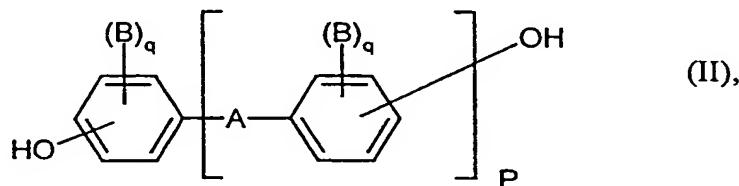
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diejenige, bei der der Kunststoffverbund aus zwei Schichten in Verfahrensschritt a) durch Verkleben einer Schicht Polycarbonat und einer Schicht Fluorpolymer hergestellt wird.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diejenige, bei der der Kunststoffverbund aus Schritt a) im Verfahrensschritt b) eine Temperatur hat, bei der das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer keine nennenswerte thermische Schädigung erfährt, und bei der die Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer als Schmelze auf den Kunststoffverbund aus zwei Schichten aufgebracht wird. Hierbei werden die Verfahrensschritte a) und b) bevorzugt unmittelbar nacheinander durchgeführt, wobei die Temperierung des Kunststoffverbundes aus zwei Schichten durch Abkühlung auf einer Transportstrecke erfolgt.

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Copolymeren aus Vinylacetat und Ethylen, die bevorzugt einen Vinylacetatgehalt von mindestens 30 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt enthalten sie einen Vinylacetatgehalt von 50 bis 90 Gew.-%. Derartige Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sind bekannt und werden als Handelsprodukte vertrieben. Beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-Folie, Typ Elvax 485 der Firma BP Chemicals, D-89165 Dietenheim, Deutschland. Ihre Herstellung kann nach bekannten Methoden erfolgen.

5

10 Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)



worin

15 A eine Einfachbindung C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkylen, C₅-C₆-Cycloalkylen, -S- oder -SO₂-,

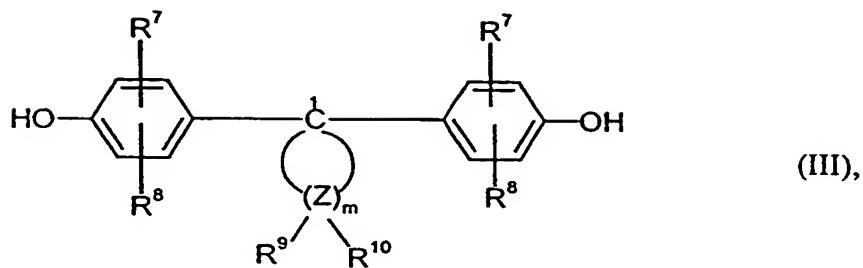
B Chlor, Brom, CH₃,

20 q 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind,

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III)

- 8 -



worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor

5 oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

10 R⁹ und R¹⁰ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

und

15 Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R⁹ und R¹⁰ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxy-phenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

5 Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate ist geeignet.

10 Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach den Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren oder nach dem Schmelzumesterungsverfahren aus Diphenolen und Kohlensäureestern, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann. Diese Herstellverfahren sind z.B. beschrieben
15 in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76 Interscience Publishers, 1964.

20 Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, Cumylphenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

25 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (II) und/oder (III).

Die erfundungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben mittlere Molekulargewichte

(\bar{M}_w Gewichtsmittel), gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000 g/mol, vorzugsweise 18 000 bis 80 000 g/mol, besonders bevorzugt 19 000 bis 38 000 g/mol.

- 5 Bevorzugt ist hierbei 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionalen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

10 Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

15 Die Polycarbonate können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester-carbonate ersetzt werden. Die aromatischen Polycarbonate können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der US-A 3 821 325 beschrieben.

20 Die eingesetzten Fluorpolymere sind Polymere, bei denen die Wasserstoffatome der Kohlenstoffkette des Polyethylenes ganz oder teilweise durch Fluoratome ersetzt sind sowie davon abgeleitete Chlor- bzw. Fluor-Chlor-Derivate und abgeleitete Copolymeren.

25 Bevorzugt sind die eingesetzten Fluorpolymere Polyvinylfluorid oder Polyvinyliden-fluorid. Besonderes bevorzugt ist Polyvinylfluorid.

Ein Kunststoffverbund im Sinne der vorliegenden Erfindung ist insbesondere eine Kunststoffplatte oder eine Kunststofffolie. Dabei beträgt die Dicke der Platte oder Folie bevorzugt 300 µm bis 12 mm, besonders bevorzugt 500 µm bis 5 mm. Die Dicke der Fluorpolymerschicht beträgt bevorzugt 10 µm bis 500 µm, besonders bevorzugt 20 µm bis 200 µm. Die Dicke der Polycarbonatschicht beträgt bevorzugt 100 µm bis 12 mm, besonders bevorzugt 200 µm bis 5 mm. Die Dicke der Ethylen-Vinylacetat-Copolymerschicht beträgt bevorzugt 100 µm bis 1 mm, besonders bevorzugt 300 µm bis 800 µm.

- 10 Die erfindungsgemäßen Kunststoffverbunde können beispielsweise zur Herstellung von Photovoltaik-Modulen verwendet werden. Beispielsweise können Solarzellen auf der Basis von Silizium zwischen zwei Kunststoffverbunde mit dem dreischichtigen Aufbau Fluorpolymer-Polycarbonat-Ethylen-Vinylacetat-Copolymer derart eingebettet werden, daß die Schichtfolge Fluorpolymer-Polycarbonat-Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Solarzellen-Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Polycarbonat-Fluorpolymer vorliegt. In einem anschließenden Verfahren, z.B. dem Heißlaminierverfahren, wird diese Anordnung so stark erwärmt, daß das EVA erweicht, so daß sich die beiden EVA-Schichten unter Einschluß der Solarzellen verbinden.
- 15
- 20 Die erfindungsgemäßen Kunststoffverbunde können für weitere zahlreiche Zwecke eingesetzt werden. Beispielsweise können sie durch die hohe Chemikalienbeständigkeit der Fluorpolymerschicht und durch ihre hohe Witterungsbeständigkeit und UV-Beständigkeit gegebenenfalls nach Auflaminierung auf Trägermaterialien mittels der Ethylen-Vinylacetat-Copolymerschicht als Werkstoff in der chemischen Industrie, der Nahrungsmittelindustrie oder der pharmazeutischen Industrie verwendet werden.
- 25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand einer, lediglich eine bevorzugte Ausführungsform, darstellenden Zeichnung (Fig. 1) näher erläutert.

- 30 In Fig. 1 ist die Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffverbunden aus drei Schichten dargestellt. Eine zweischichtige Folie 1 aus einer Polycarbonatschicht 2

und einer Polyvinylfluoridschicht 3 wird über ein Drei-Walzen-Glättwerk 4 geführt. Zwischen der ersten und der zweiten Walze des Glätterwerkes wird durch die Breitschlitzdüse 5, die durch einen Extruder mit einer Polycarbonatschmelze gespeist wird, ein Schmelzefilm aus Polycarbonat zugeführt. Dieser verbindet sich mit der 5 Polycarbonatschicht 2, so daß eine dickere noch heiße Polycarbonatschicht und somit wiederum eine zweischichtige Folie 6 entsteht. Diese wird durch den Transport auf einer Rollenbahn 7 auf die erforderliche Temperatur abgekühlt, bei der die Folie aus Ethylen-Vinylacetet-Copolymer 9 nicht mehr thermisch geschädigt wird, aber noch ausreichend erweicht, um eine gute Haftung herbeizuführen. Dann wird eine Folie 10 aus Ethylen-Vinylacetet-Copolymer 9 auf die Polycarbonatschicht aufgebracht. Der so entstandene erfindungsgemäße Kunststoffverbund aus drei Schichten 10 wird über zwei weitere Rollen 11 und 12 abgezogen und kann anschließend gegebenenfalls nach Kühlung aufgewickelt oder anderweitig weiterverarbeitet werden.

15 Die Erfindung wird anschließend anhand von Beispielen näher erläutert.

Mit einer Anordnung wie in Fig. 1 dargestellt, wurde während einer PC-Plattenextrusion eine EVA-Folie auf die Plattenoberseite und eine PVF-PC Folie auf die Plattenunterseite aufgebracht.

20 Die PC-Platte wurde durch Extrusion durch eine Breitschlitzdüse mit einer Breite von 800 mm und einem Düsenlippenspalt von 5 mm hergestellt. Die PC-Platte hatte eine Dicke von 3 mm und eine Breite von 780 mm.

25 Als Polycarbonat wurde Makrolon® 3103 der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland eingesetzt. Dies ist ein Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A.

Es wurden die für Makrolon® 3103 Plattenextrusion typischen Verarbeitungsparameter eingestellt:

Temperaturstellungen am Extruder:

Extruder Zone Z1 290°C
Extruder Zone Z2 290°C
5 Extruder Zone Z3 280°C
Extruder Zone Z4 260°C
Extruder Zone Z5 265°C
Extruder Zone Z6 290°C
Düse 280°C
10 Massestemperatur: 300°C

Folienbeschaffenheit:

1. Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA): Elvax® 485.00, Fa. BP Chemicals,
15 D-89165 Dietenheim, Deutschland
Foliendicke: 500 µm
Folienbreite: 660 mm
2. Zweischichtfolie 1 (Makrofol® EPC, (PVC-PC-Folie) Fa. Bayer)
20 Foliendicke 550 µm (375 µm Bisphenol-A-Homopolycarbonat, 25 µm PVF)

Die EVA Folie wurde nicht vorgetrocknet, die Makrofol EPC-Folie wurde bei 80°C im Umlufttrockner vorgetrocknet.

25 Walzentemperaturen des Drei-Walzen-Glättwerkes:

Walze 1: 120°C
Walze 2: 127°C
Walze 3: 143°C

30 Abzugsgeschwindigkeit: 0,98 m/min

Hergestellte Plattenmuster:

1. PVF-PC-Platte
2. PVF-PC-EVA-Platte

5

Versuchsdurchführung:

Die PVF-PC-Folie wurde von unten über die 1. Walze dem 1. Walzenspalt zugeführt. Die PC-Seite der Folie (glatte Folienseite) hatte dabei Kontakt zur PC-Schmelze. Der 10 Wulst blieb an Walze 2 (entgegen der Erfahrung bei Stoffkaschierung). Die Folienzuführung erfolgte über die Quertraverse, wobei die Folie etwas unter Spannung gehalten wurde. Die Abwickelgeschwindigkeit ergab sich durch die Plattenabzugs geschwindigkeit.

15 Die EVA-Folie wurde von oben über eine Chromrolle (11) zugeführt, wobei die Platte unter der Rolle durchgeführt wurde (Folienzuführung von oben, Anpreßdruck aufbringung durch Rolle). Die Plattentemperatur an dieser Stelle betrug 76°C. An dieser Position schmolz die Folie leicht an und ließ sich von Hand nicht wieder abtrennen. Die Abwickelgeschwindigkeit ergab sich durch die Plattenabzugs geschwindigkeit.
20

Zur Verhinderung des Anklebens der EVA-Folie an den Chromrollen der Rollenbahn, wurde zwischen EVA-Folie und Chromrolle eine Schutzfolie aus PE zugeführt, welche gleichzeitig als Schutzfolie des Verbundes diente. Die PE-Folie ließ sich 25 später problemlos von der kaschierten Platte entfernen.

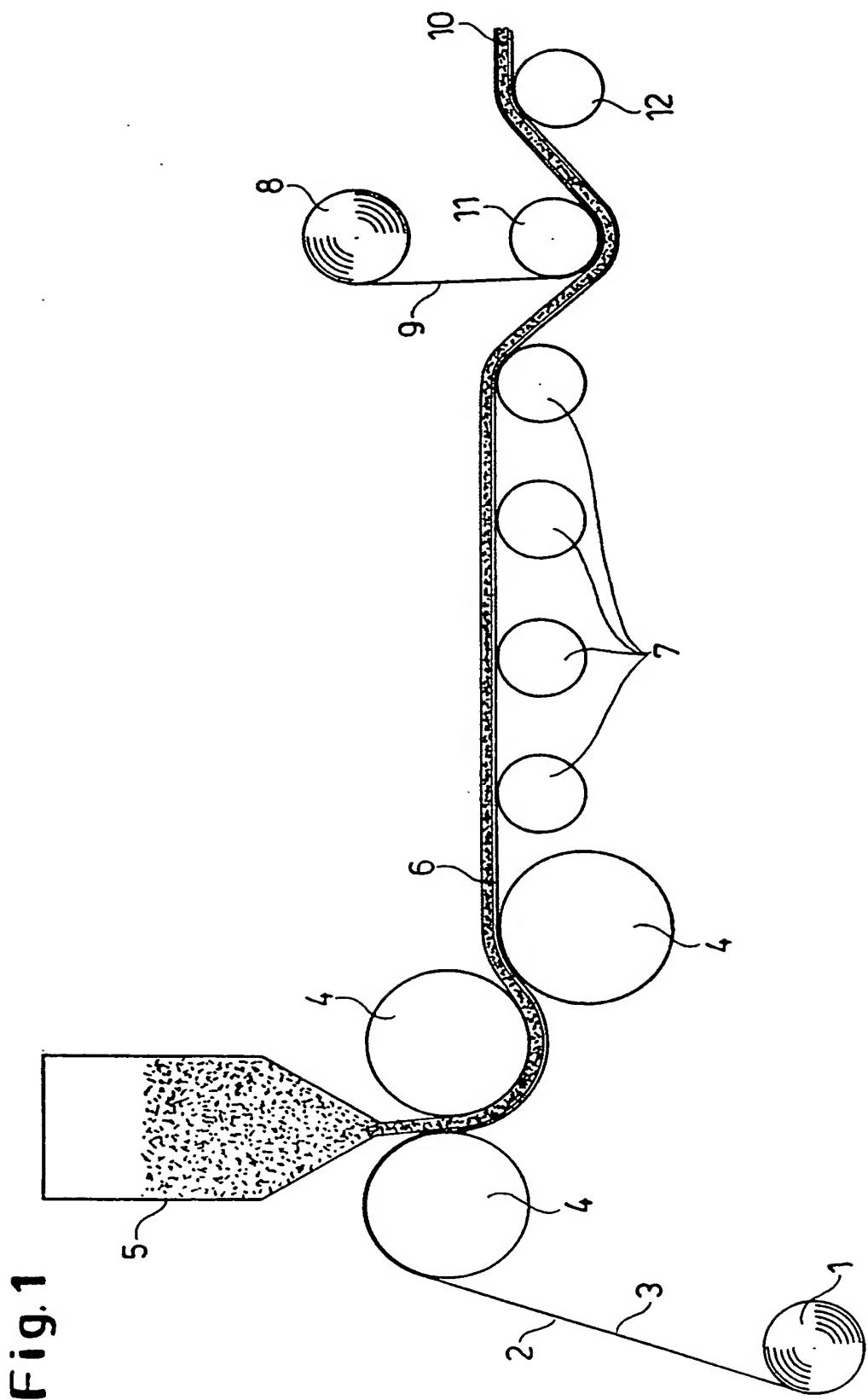
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden aus drei Schichten, wobei die erste Schicht aus einem Fluorpolymer, die zweite, mittlere Schicht aus Polycarbonat und die dritte Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besteht, gekennzeichnet durch die folgenden nacheinander auszuführenden Schritte:
 - a) Herstellen eines Kunststoffverbundes aus zwei Schichten, wobei die erste Schicht aus dem Fluorpolymer und die zweite Schicht aus dem Polycarbonat besteht,
 - b) Aufbringen der dritten Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer auf die Polycarbonatschicht des Kunststoffverbundes aus zwei Schichten.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffverbund aus zwei Schichten im Verfahrensschritt b) eine Temperatur hat, bei der das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer keine thermische Schädigung erfährt, und daß die Schicht aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer als Folie auf den Kunststoffverbund aus zwei Schichten aufgebracht wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffverbund aus zwei Schichten im Verfahrensschritt b) eine Temperatur von 20 bis 120°C hat.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte a) und b) unmittelbar nacheinander durchgeführt werden.

- 16 -

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluorpolymer Polyvinylfluorid und als Polycarbonat Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A eingesetzt wird.

- 1 / 1 -



JC13 Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2002